

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-016271

(43)Date of publication of application : 18.01.2002

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 2000-196532

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 29.06.2000

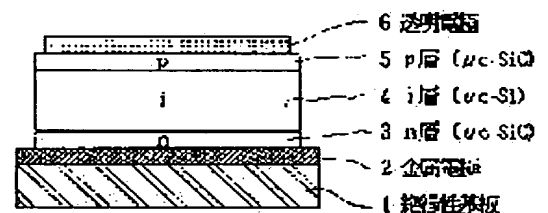
(72)Inventor : YOSHIDA TAKASHI

(54) THIN-FILM PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin-film photoelectric conversion element, in which characteristics such as an open-circuit voltage, a shape factor, a saturation current density and the like are improved, and for which conversion efficiency is high.

SOLUTION: At least one from among a p-layer and an n-layer which come into contact with an i-layer composed of microcrystal silicon or microcrystal silicon germanium is formed of a mixed crystal of microcrystal silicon carbide and microcrystal silicon.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-16271

(P2002-16271A)

(43) 公開日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 L 31/04

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04

ターミナル (参考)

B 5 F 0 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-196532 (P2000-196532)

(22) 出願日 平成12年6月29日 (2000.6.29)

(71) 出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72) 発明者 吉田 隆

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74) 代理人 100088339

弁理士 篠部 正治

Fターム (参考) 5F051 AA04 AA16 BA11 BA17 CA05

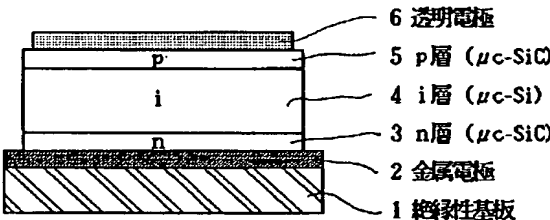
DA04 DA11

(54) 【発明の名称】 薄膜光電変換素子

(57) 【要約】

【課題】 開放電圧、形状因子、飽和電流密度等の特性の改善された変換効率の高い薄膜光電変換素子を提供する。

【解決手段】 微結晶シリコン又は、微結晶シリコンゲルマニウムからなる i 層と接する p 層、n 層の少なくとも一方を、微結晶シリコンカーバイドと微結晶シリコンとの混晶とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】p型導電性のp層、実質的に真性なi層、n型導電性のn層を積層してなる少なくとも一つのpin接合を含む光電変換層と、その光電変換層の光入射側に備えられた導電性で、且つ光透過性の第一電極と、その第一電極と対向する面に備えられた第二電極とを有する薄膜光電変換素子において、pin接合を構成するi層が、微結晶シリコン又は、微結晶シリコンゲルマニウムからなり、これと接するp層、n層の少なくとも一方が、微結晶シリコンカーバイドと微結晶シリコンとの混晶であることを特徴とする薄膜光電変換素子。

【請求項2】p型導電性のp層、実質的に真性なi層、n型導電性のn層を積層してなる少なくとも一つのpin接合を含む光電変換層と、その光電変換層の光入射側に備えられた導電性で、且つ光透過性の第一電極と、その第一電極と対向する面に備えられた第二電極とを有する薄膜光電変換素子において、pin接合を構成するi層が、微結晶シリコン又は、微結晶シリコンゲルマニウムからなり、i層と微結晶シリコンカーバイドと微結晶シリコンとの混晶からなる界面層を介して接するp層、n層の少なくとも一方が、微結晶シリコンカーバイドと微結晶シリコンとの混晶であることを特徴とする薄膜光電変換素子。

【請求項3】p型導電性のp層、実質的に真性なi層、n型導電性のn層を積層してなる少なくとも一つのpin接合を含む光電変換層と、その光電変換層の光入射側に備えられた導電性で、且つ光透過性の第一電極と、その第一電極と対向する面に備えられた第二電極とを有する薄膜光電変換素子において、pin接合を構成するi層が、光入射側に近い側の微結晶シリコン又は、微結晶シリコンゲルマニウムからなる層と、光入射側から遠い側の光入射側から遠ざかる程微結晶シリコンカーバイドの割合が連続的に増す微結晶シリコンカーバイドと微結晶シリコンとの混晶からなる層とからなり、光入射側から遠い側の導電層が微結晶シリコンカーバイドと微結晶シリコンとの混晶であることを特徴とする薄膜光電変換素子。

【請求項4】p型導電性のp層、実質的に真性なi層、n型導電性のn層を積層してなる少なくとも一つのpin接合を含む光電変換層と、その光電変換層の光入射側に備えられた導電性で、且つ光透過性の第一電極と、その第一電極と対向する面に備えられた第二電極とを有する薄膜光電変換素子において、pin接合を構成するi層が、光入射側に近い側の微結晶シリコン又は、微結晶シリコンゲルマニウムからなる層と、光入射側から遠い側の光入射側から遠ざかる程微結晶シリコンカーバイドの割合が連続的に増す微結晶シリコンカーバイドと微結晶シリコンとの混晶からなる層とからなり、n層が微結晶シリコンカーバイドと微結晶シリコンとの混晶である微結晶シリコン又は、微結晶シリコンゲルマニウムから

なり、i層と微結晶シリコンカーバイドと微結晶シリコンとの混晶からなる界面層を介して接するp層、n層の少なくとも一方が、微結晶シリコンカーバイドと微結晶シリコンとの混晶であることを特徴とする薄膜光電変換素子。

【請求項5】p層、n層が共に微結晶シリコンカーバイドと微結晶シリコンとの混晶からなることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の薄膜光電変換素子。

【請求項6】微結晶シリコンカーバイドと微結晶シリコンとの混晶の炭素量が、原子比で10～30%の範囲にあることを特徴とする請求項5に記載の薄膜光電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、p層、i層、n層を積層したpin接合を備えた半導体薄膜の光電変換作用を利用して、光を電気に変換する太陽電池等の薄膜光電変換素子に関する。

【0002】

【従来の技術】この種の薄膜光電変換素子としては、pin接合を含む光電変換層として、非晶質シリコンを用いるものや、微結晶シリコンを用いるものが知られている。微結晶シリコン用いた光起電力素子において、pin接合のn層とi層との間やp層とi層との間に、不純物の拡散防止のために、シリコンカーバイドやシリコンナイトライド、シリコンオキサイドを挟んだものが知られている（特開平11-103082号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来のp層、i層、n層に微結晶シリコンを用いた太陽電池では、開放電圧（以下Vocと記す）が0.4～0.5Vと低く、変換効率（以下Effと記す）も低いことが問題である。また、微結晶シリコンの粒界などに起因した欠陥の存在により、i層中での再結合が増加し、素子の形状因子（以下FFと記す）が小さくなることも大きな課題である。

【0004】更に、微結晶を成長させる際に、初期成長の過程で結晶粒径が小さく、結晶粒界等欠陥が多いことが知られており、これもEffを低くする原因であった。本発明の目的は、これらの問題を解決し、Effの高い薄膜光電変換素子を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題の解決のため本発明は、p型導電性のp層、実質的に真性なi層、n型導電性のn層を積層してなる少なくとも一つのpin接合を含む光電変換層と、その光電変換層の光入射側に備えられた導電性で、且つ光透過性の第一電極と、その第一電極と対向する面に備えられた第二電極とを有する薄膜光電変換素子において、pin接合を構成するi層が、微結晶シリコン又は、微結晶シリコンゲルマニウム

からなり、これと接するp層、n層の少なくとも一方が、微結晶シリコンカーバイドと微結晶シリコンとの混晶であるものとする。

【0006】p層、n層の少なくとも一方に、バンドギャップの広い微結晶シリコンカーバイドを用いれば、接合電位が大きくなり、また、透明なため光吸収が少なくなつて、開放電圧を高めることができる。pin接合を構成するi層が、微結晶シリコン又は、微結晶シリコンゲルマニウムからなり、i層と微結晶シリコンカーバイドと微結晶シリコンとの混晶からなる界面層を介して接

するp層、n層の少なくとも一方が、微結晶シリコンカーバイドと微結晶シリコンとの混晶としても良い。

【0007】また、微結晶シリコンカーバイドと微結晶シリコンとの混晶のn層またはp層と微結晶シリコンのi層との間に、微結晶シリコンカーバイドと微結晶シリコンとの混晶の界面層を介在させることにより、界面での再結合が抑制される。pin接合を構成するi層が、光入射側に近い側の微結晶シリコン又は、微結晶シリコンゲルマニウムからなる層と、光入射側から遠い側の光入射側から遠ざかる程微結晶シリコンカーバイドの割合が連続的に増す微結晶シリコンカーバイドと微結晶シリ

コンとの混晶からなる層とからなり、光入射側から遠い側の導電層が微結晶シリコンカーバイドと微結晶シリコンとの混晶としても良い。

【0008】光入射側から遠ざかる程微結晶シリコンカーバイドの割合が連続的に増すようにすれば、バンド接合不連続が緩和され、i層内部に電界が付与され、更に、光学的に透明な層が配置されてそこでの再結合を減少させる。その結果、Voc、FFの高い良好な発電特性を得ることができる。p層、n層が共に微結晶シリコンカーバイドと微結晶シリコンとの混晶からなるものでも良い。

【0009】微結晶シリコンカーバイドと微結晶シリコンとの混晶の炭素量が、原子比で10%未満であると、光吸収率の低下が不十分で、微結晶シリコンカーバイドを混ぜた効果が無い。逆に30%を越える炭素量では抵抗が大きくなり、十分な飽和電流密度（以下Jscと記す）が取れず実用的で無い。

【0010】

【発明の実施の形態】[実施例1]図1は、この発明の実施例1の薄膜太陽電池の断面図である。絶縁性基板1上に金属電極2を介して半導体のpin構造が積層され、更に透明電極6が形成されている。具体的には、絶縁性基板1はガラスであり、金属電極2は、スパッタ法で形成された銀薄膜であり、透明電極6は酸化インジウム錫薄膜である。pin構造の詳細は、下から厚さ50~500nmの微結晶シリコンカーバイドのn層3、厚さ2μmの微結晶シリコンのi層4、厚さ20nmの微結晶シリコンカーバイドのp層5である。ここでn層3、p層5の微結晶シリコンカーバイド層とは、シリコ

ンカーバイドの微結晶とシリコンの微結晶との混晶である。炭素量は、原子比率で10~30%、代表的な値としては約20%である。

【0011】微結晶シリコンカーバイド層のn層3、p層5および微結晶シリコンのi層4は、いずれも13.56MHzの高周波によるプラズマCVD法によって成長温度：300~500℃、圧力：10~150Paとして堆積した。原料ガスはモノシラン(SiH₄)とメタン(CH₄)である。ドーピングガスにはフォスフィン(PH₃)とディボラン(B₂H₆)を用いた。

【0012】本構成の1cm²の太陽電池のI-V（電流-電圧）特性値は、Voc=0.69V、FF=68%、Jsc=3.0mA/cm²、Eff=14.1%であった。これは、従来n層、p層を微結晶シリコン層として作製した太陽電池のEff=11.3%と比べ、絶対値で約3%、相対的には26.5%の効率向上である。この効率向上は、n層3とp層5をいずれも微結晶シリコンより光吸収が少ない微結晶シリコンカーバイド層としたため、光学的なロスが低減されたこと、および、界面のバンドギャップが大きくなるため、界面再結合が低減されたことによる。図4(a)は実施例1の太陽電池のバンド構造図である。n層3とp層5のバンドギャップが大きくなっている。EFはフェルミレベルである。

【0013】特に、n層3の吸収係数が小さいために、その膜厚を微結晶シリコンの20~40nmから50~500nmとすることが可能となる。このためn層3の微結晶シリコンカーバイドの結晶粒径を大きく成長させることができ、それを種として、i層4の微結晶シリコンも成長初期から大きく成長させることができる。こうして主に光吸収が起きる微結晶シリコンのi層4の結晶粒径を大きくし、結晶欠陥の多い粒界を減らすことによって、一層効率向上を図ることが可能となる。

【0014】例えば本実施例では、微結晶シリコンカーバイドのn層3の成長温度を300~500℃とし、約300nm成長させることにより、その結晶粒径を膜厚とほぼ等しい約200~300nmとすることが可能となり、引き続いて成長する微結晶シリコンのi層4の結晶粒径を成長初期から約200~300nmとすることができた。

【0015】[実施例2]微結晶シリコンカーバイドは、シリコンと炭素との比率を変えることにより、光学的な光吸収量を制御することが可能であり、電気的な特性も制御することが可能である。例えば、炭素の比率を増やすことによりバンドギャップが大きくなり透明で、高抵抗な微結晶シリコンカーバイド層を得ることができる。

【0016】図2は、この発明の実施例2の薄膜太陽電池の断面図である。図1の実施例1の太陽電池との相違点は、n層3とi層4との間に炭素量を制御して中間的なバンドギャップを持った微結晶シリコンカーバイドの界面層11を、同様にi層4とp層5との間には微結

晶シリコンカーバイドの界面層12が挿入されていることである。界面層11、12の微結晶シリコンカーバイド層もシリコンカーバイドの微結晶とシリコンの微結晶との混晶である。炭素の原子比率は、n層3、i層4の炭素の原子比率の約半分とした。

【0017】実施例2の太陽電池のI-V（電流-電圧）特性値は、 $V_{oc}=0.70V$ 、 $FF=69\%$ 、 $J_{sc}=31mA/cm^2$ 、 $Eff=14.9\%$ であり、実施例1の太陽電池と比べ、若干の効率向上が見られた。これは、界面層11、12の挿入により、界面での再結合防止効果が、改善されたためと考えられる。図4(b)は実施例2の太陽電池のバンド構造図である。バンドギャップがやや大きい界面層11、12が挿入されている。界面層11、12はそれぞれ弱n、弱pとしたが、ドーピングが少なく、殆ど真性であっても良い。

【0018】先に記した特開平11-103082号公報には、n層とi層との間、或いはp層とi層との間に、微結晶シリコンカーバイド等の中間層を介在させた例が開示されている。しかし、その発明は、n層、p層が水素を含有する非単結晶シリコンと限定されており、n層、p層が微結晶シリコンカーバイド層である本発明とは異なる発明である。また、その中間層の目的がn層、p層からi層への不純物の拡散防止であり、厚さが1~20nmであることも本発明とは異なる発明であることの証拠である。

【0019】[実施例3] 図3は、この発明の実施例3の薄膜太陽電池の断面図である。図2の実施例2の太陽電池との相違点は、i層4のn層3に近い側約1/3を微結晶シリコンカーバイドの初期i層14とし、界面層11に接する部分から微結晶シリコンのi層4に接する部分までの炭素の原子比率を連続的に減少させている点である。

【0020】実施例3の太陽電池のI-V（電流-電圧）特性値は、 $V_{oc}=0.72V$ 、 $FF=72\%$ 、 $J_{sc}=32mA/cm^2$ 、 $Eff=16.6\%$ であった。図4(c)は実施例3の太陽電池のバンド構造図である。n層3に近い側の初期i層14で、炭素の原子比率の減少に対応して、n層4から遠ざかる程、次第にバンドギャップが小さくなっている。

【0021】この例では、連続的に炭素の原子比率を変化させたことによって、バンド接合不連続が緩和されたこと、更に、i層4内部に電界が付与されたこと、光学的に透明な層が結晶粒径の小さなn層3側に配置され、そこで再結合を減少させたこと等により、 Eff が改善されたと考えられる。上記の実施例は、いずれもi層が

微結晶シリコンの例としたが、i層が微結晶シリコンゲルマニウムの薄膜太陽電池においても同様の結果が得られた。また本発明は、凹凸によるテクスチャー効果の付与された基板を使用した太陽電池、透明電極付ガラス基板上にpin接合を形成した太陽電池等の場合にも適用可能である。

【0022】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、p層、i層、n層を積層してなる少なくとも一つのpin接合を含む光電変換層と、その光電変換層の光入射側に備えられた第一電極と、その第一電極と対向する面に備えられた第二電極とを有する薄膜光電変換素子において、pin接合を構成するi層が、微結晶シリコン又は、微結晶シリコンゲルマニウムからなり、これと接するp層、n層の少なくとも一方を、微結晶シリコンカーバイドと微結晶シリコンとの混晶とすることにより、p層、n層の光吸収が低減されるとともに、界面のバンドギャップが大きくなるため界面再結合が低減されて、変換効率の高い薄膜光電変換素子を作製することができる。

【0023】i層と微結晶シリコンカーバイド層のn層、p層との間に微結晶シリコンカーバイド層の界面層を設けることによって、界面での再結合が抑制され、変換効率が改善される。i層のn層側を微結晶シリコンカーバイド層とし、炭素量を連続的に変化させることにより、バンド接合不連続が緩和され、変換効率が改善される。よって本発明は、変換効率の高い薄膜光電変換素子の実現に極めて有効な発明である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施例1の薄膜太陽電池の断面図

【図2】本発明実施例2の薄膜太陽電池の断面図

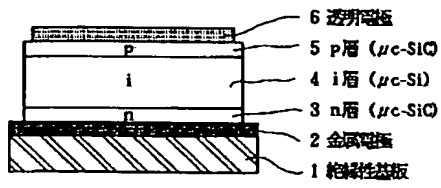
【図3】本発明実施例3の薄膜太陽電池の断面図

【図4】(a)、(b)、(c)は、それぞれ実施例1、実施例2、実施例3の薄膜太陽電池のバンド図

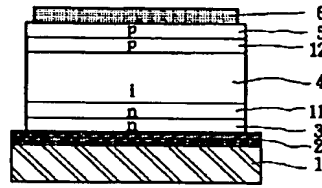
【符号の説明】

- 1 絶縁性基板
- 2 金属電極
- 3 n層
- 4 i層
- 5 p層
- 6 透明電極
- 11 界面層
- 12 界面層
- 14 初期i層

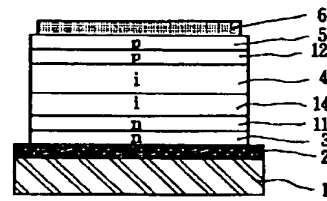
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

